ÜBER

DIE CONDENSATIONEN

VON

m-NITROZIMMTALDEHYD

MIT

ACETOPHENON, ACETON UND DEN DREI NITROACETOPHENONEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER UNIVERSITÄT FREIBURG in der Schweiz

VORGELEGT VON

FELIKS v. SIEMIĄTKOWSKI

AUS POSEN.

POSEN.

GEDRUCKT BEI J. LEITGEBER.

1897.

ÜBER
DIE CONDENSATIONEN
VON
m-NITROZIMMTALDEHYD
MIT
ACETOPHENON, ACETON UND DEN DREI NITROACETOPHENONEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER UNIVERSITÄT FREIBURG in der Schweiz

VORGELEGT VON

FELIKS v. SIEMIĄTKOWSKI

AUS POSEN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

POSEN.
GEDRUCKT BEI J. LEITGEBER.
1897.

Dem

Hochverehrten Herrn Grafen

J. von Mielżyński

in dankbarer Ehrerbietung

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geheimen Rathes Professor Dr. C. Engler im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Getragen vom Bewusstsein obiger wohlwollender Anregung, sowie der freundlichen Unterstützung und Belehrung, die mir seitens meines hochverehrten Lehrers hierbei zu Theil wurde, kann ich nicht umhin, auch an dieser Stelle Desselben in Innigkeit und aufrichtiger Dankbarkeit zu gedenken.

Gleichzeitig möge es mir vergönnt sein, Herrn Professor Dr. R. Scholl und Herrn Professor Dr. E. Dieckhoff, sowie Herrn Dr. R. Camps für die mir während meiner Studienzeit an der Technischen Hochschule stets bereitwilligst ertheilten lehrreichen Winke hiermit herzlichst zu danken.

Karlsruhe — Sommersemester 1896.

EINLEITUNG.

In allen Theilen des weiten Gebietes der organischen Chemie sind die glänzenden Erfolge der synthetischen Methode zu erkennen.

Ihre Bedeutung erstreckt sich nicht nur auf die fast unendliche Zahl der durch sie gebildeten neuen Körper, sondern auch auf deren Werth, indem aus ihnen mit Sicherheit die Konstitution vieler organischer Verbindungen festgestellt werden konnte.

Ganz besonders wichtig unter den synthetischen Untersuchungen sind die nach dem sogenannten Condensationsverfahren ausgeführten Synthesen.

Unter Condensation versteht man die Vorgänge, bei denen zwei oder mehrere gleiche oder verschiedenartige Molecüle durch Bindung von Kohlenstoffatomen zu complizierteren Kohlenstoffketten zusammentreten. Von ausserordentlicher Condensationsfähigkeit sind zwei Körperklassen, nähmlich die Aldehyde und Ketone. Ich werde versuchen, im folgenden eine Uebersicht über die wichtigsten Aldehyd- und Ketoncondensationen zu geben. Diese ihre Eigenschaft ist durch das Vorkommen der Carbonyl-(CO-)gruppe bedingt, in der das doppelt gebundene Sauerstoffatom sich mit einer Valenz von dem Kohlenstoffatome losreisst und dadurch die Anlagerung eines neuen Radikals ermöglicht. Dieselbe Eigenschaft ist sogar für biologische Fragen von höchster Wichtigkeit geworden, indem man auf sie die Bildungsweise der in den Pflanzen vor-

kommenden complizierten Kohlenstoffverbindungen zurückführt. Nach Baeyer soll die Entstehung der in den Pflanzen befindlichen Zuckerarten auf der Condensation des Formaldehyds, der sich zuerst in den grünen Pflanzentheilen durch Reduktion von Kohlensäure bildet, beruhen. Die Ansicht, dass die im Pflanzenorganismus sich abspielenden Vorgänge auf Condensationserscheinungen beruhen, spornte zu eingehenden Untersuchungen in dieser Richtung an. Durch diese Bemühungen, natürliche Prozesse nachzuahmen und Pflanzenstoffe aus einfach zusammengesetzten Körpern künstlich zu erzeugen, wurde die chemische Constitution dieser Körper auf das Bestimmteste erkannt.

Die wichtigste Aufgabe, Zuckerarten und Pflanzenalkaloïde auf künstlichem Wege darzustellen, um daraus sichere Schlüsse auf deren rationelle Zusammensetzung ziehen zu können, wurde mit grossem Erfolg in Angriff genommen. Auch bei diesen Untersuchungen erwies sich die Condensationsfähigkeit der Aldehyde und Ketone von grossem Werthe. Zur direkten Synthese von natürlichen Zuckerarten haben drei Verfahren gedient, welche sämmtlich auf der Condensationsfähigkeit der Aldehyde und Ketone beruhen.

Der erste Versuch, im Laboratorium Verbindungen darzustellen, welche der Zuckergruppe angehören, wurde im Jahre 1885 von Loew ausgeführt. Gestützt auf Butlerow's Beobachtung über die Einwirkung von Kalkwasser auf Oxymethylen,[1]) unterwarf Loew das Verhalten des Formaldehyds gegen Alkali einem eingehenden Studium, wobei es ihm gelang, ein Gemenge zuckerhaltiger Stoffe, Formose genannt, zu erhalten.

Emil Fischer führte den Nachweis, dass dies Produkt ein Gemenge von verschiedenen Glucosen ist, unter denen sich die α-Acrose befindet.[2]) Diese letztgenannte Verbindung entsteht (neben β-Acrose) ziemlich leicht aus Dibromacroleïn durch Einwirkung von Barythydrat.[3]) Die

[1]) J. pr. Ch. XXXIII—321.
[2]) Ber. XXII—360.
[3]) Ber. XXIII—389, 2131.

dabei stattfindende Reaktion bildet den zweiten Weg zur Synthese von Zuckerarten.

Der dritte wurde ebenfalls von Emil Fischer verfolgt, indem er schwaches Alkali auf die bei gemässigter Oxydation mit Salpetersäure oder Brom entstehende sog. Glycerose einwirken liess, wobei durch Condensation der beiden Glycerose-Componenten (Glycerinaldehyd und Dioxyaceton) die α-Acrose nach der sogenannten Aldolcondensation, von welcher wir noch später sprechen werden, entsteht:

$$CH_2(OH) - CH(OH) - CHO + CH_2(OH) - CO - CH_2(OH) =$$
$$= CH_2(OH) - CH(OH) - CH(OH) - CH(OH) - CO - CH_2(OH).$$

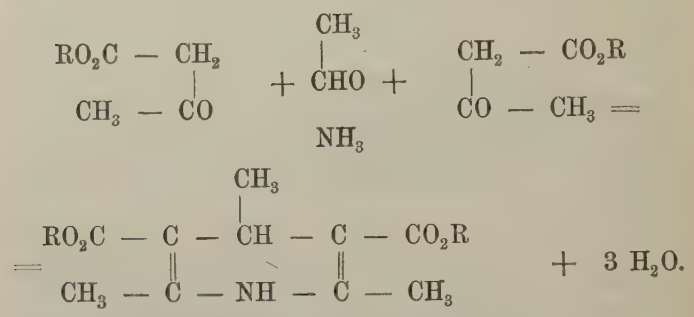
Auch bei den Bemühungen, das Dunkel zu lichten, das eine andere, ebenfalls durch den pflanzlichen Organismus hervorgebrachte Körperklasse, die Alkaloïde, umhüllte, war die Condensationsfähigkeit der Aldehyde und Ketone von grossem Nutzen.

Als Alkaloïde bezeichnet man nach W. Königs diejenigen natürlich vorkommenden, zum Theil auch künstlich dargestellten Verbindungen, welche den Pyridinkern enthalten.

Der erste Versuch, auf dem Wege der Synthese Pyridinverbindungen darzustellen, wurde von A. Baeyer ausgeführt, indem er ein Collidin durch Erhitzen von Aldehydammoniak erhielt. Den Vorgang dieser Reaktion rationell zu erklären, war anfänglich unmöglich, weil zu jener Zeit die Constitution des Pyridins noch nicht genügend aufgeklärt war. Dies geschah erst, nachdem mehrere Versuche, in erster Reihe die synthetische Darstellung des Pyridins, die Richtigkeit der Körner- und Ramsay'schen Annahme, dass das Pyridin als ein Benzol aufzufassen sei, in welchem eine Methin-(CH-)gruppe durch ein Atom Stickstoff ersetzt ist, bewiesen hatten.

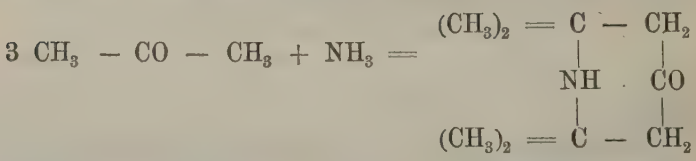
Zu den interessantesten Synthesen von Pyridinderivaten gehört die von Hantzsch entdeckte, welche in der Condensation von Acetessigester mit einem Aldehyd-

ammoniak, oder mit einem Aldehyd und Ammoniak besteht:



Dihydrocollidindicarbonsäureester.

Auch durch Behandlung von Aceton mit Ammoniak gelangt man zu einer Verbindung, die zur Gruppe des Pyridins und Piperidins gehört. Die Reaktion verläuft dabei nach folgendem Schema:



Triacetonamin.

Aber noch viel mannigfaltiger, als die Synthesen des Pyridins, welche auf den Condensationen von Aldehyden oder Ketonen beruhen, sind diejenigen seines nächsten Verwandten — des Chinolins.

Eine der wichtigsten und auch der ältesten Methoden, zu Chinolin bezw. seinen Derivaten zu gelangen, ist die von Doebner und von Miller entdeckte Synthese des a-Methylchinolins (Chinaldins)[1] durch Condensation von Anilin mit Paraldehyd bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure, wobei man annimmt, dass zunächst 2 Molecüle

[1]) Ber. XIV-2812; XV-3075; XVII-1698.

Aldehyd sich zu Crotonaldehyd condensieren, welcher dann, auf Anilin einwirkend, die Chinolinbase bildet:

$$C_6H_5 . NH_2 + 2CH_3 . CHO = C_6H_4 \begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ N{=}C(CH_3) \end{matrix} + H_2 + 2H_2O.$$

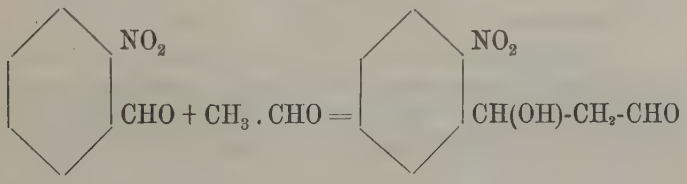
α-Methylchinolin.

Von sehr allgemeiner Geltung ist auch die von Friedländer entdeckte Darstellungsmethode dieser Basen mit Hülfe der Condensation von o-Amidobenzaldehyd mit Aldehyden und Ketonen durch Einwirkung von Natronlauge, wobei intermediär die o-Amido-Verbindungen von ungesättigten Aldehyden und Ketonen gebildet werden, die sogleich Wasser abspalten und in Chinolin übergehen.

So ensteht z. B. aus o-Amidobenzaldehyd und Aceton ebenfalls α-Methylchinolin.[1])

Eine ähnliche Chinolinsynthese ist die von Baeyer,[2]) welcher durch Reduktion des o-Nitrozimmtaldehyds zu Chinolin gelangte. Als Zwischenprodukt bei dieser Reduktion entsteht zuerst der o-Amidozimmtaldehyd, welcher spontan unter Wasserabspaltung in Chinolin übergeht.

Das zu dieser Synthese dienende Ausgangsmaterial — der o-Nitrozimmtaldehyd — kann seinerseits durch Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Acetaldehyd mittelst Natronlauge dargestellt werden. Die hier stattfindende Wasserabspaltung ist aber ein secundärer Vorgang, dem einfache Addition vorhergeht unter Bildung von o-Nitro-β-phenylmilchsäurealdehyd:



[1]) Ber. XV– 2574.
[2]) Ber. XIV—2207.

Diese Verbindung, wie auch das aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton analog gebildete o-Nitro-β-phenylmilchsäuremethylketon sind von grosser theoretischer Wichtigkeit, weil sie zur Darstellung und zum Constitutionsnachweis von Indigo[1]) dienen:

$$2\ C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ CH(OH)-CH_2-CO-CH_3 \end{cases} =$$

$$= C_6H_4 \begin{cases} CO \\ NH \end{cases} > C=C < \begin{cases} CO \\ NH \end{cases} > C_6H_4 + 2\ CH_3.COOH + 2\ H_2O.$$

Indigo.

Behandelt man o-Nitro-β-phenylmilchsäurealdehyd bezw.-keton mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. Essigsäureanhydrid, so entstehen daraus unter Wasserabspaltung Körper von den Formeln:

$$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ CH=CH-CHO \end{cases} \quad \text{bezw.} \quad C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ CH=CH-CO-CH_3. \end{cases}$$

Der hier beobachtete Fall, dass die bei der Condensation stattfindende Wasserabspaltung ein secundärer Vorgang ist, dem einfache Addition vorhergeht, steht nicht vereinzelt da; man darf sogar annehmen, dass dies bei allen Aldehyd- und Ketoncondensationen der Fall ist; nur ist die Beständigkeit des ursprünglichen Additionsproduktes Ausnahme, die secundäre Wasserabspaltung Regel.

Sehr leicht lassen sich die zwei Phasen der Condensation bei der sogenannten Perkin'schen Reaktion[2]) nachweisen, die auf der Condensation von aromatischen Aldehyden mit Fettsäuren beruht und von grösster Bedeutung

[1]) Ber. XV—2856.
[2]) Ber. XIV—2110; Ann. 227—48

für die Kenntniss der rationellen Zusammensetzung von ungesättigten Säuren ist.

Nach Perkin wird Zimmtsäure durch Erhitzen des Benzaldehyds mit Natriumacetat bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid dargestellt. Nach Fittig [1]) ist die dabei stattfindende Wasserabspaltung secundärer Natur. Die erste Phase dieser Reaktion besteht in einer Addition (Aldolkondensation) des Natriumsalzes an den Aldehyd, wobei ein β-Oxysalz gebildet wird:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.COONa = C_6H_5.CH(OH) - CH_2.COONa.$$

Das so entstandene Natronsalz der β-Phenylhydracrylsäure spaltet unter dem Einfluss des Säureanhydrids Wasser ab, wobei es in Zimmtsäure übergeht:

$$C_6H_5.CH(OH)CH_2.COONa = C_6H_5.CH = CH - COONa + H_2O.$$

Diese Auffassung der Perkin'schen Reaktion wird durch folgende Betrachtung gestützt:

Bei den Condensationen von Aldehyden scheint ein allgemeines Gesetz zu gelten, dass stets diejenigen Wasserstoffatome austreten, welche an dem der Aldehydgruppe benachbarten Kohlenstoffatom haften.

So entsteht bei der Condensation von 2 Molecülen Propionaldehyd nicht:

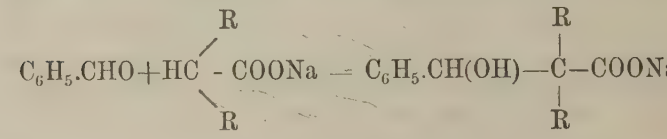
$$CH_3 . CH_2 . CH : CH . CH_2 . CHO, \text{ sondern}$$

$$CH_3 . CH_2 . CH : \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} . CHO . -$$

Dieselbe Gesetzmässigkeit ergiebt sich auch bei der Perkin'schen Reaktion, indem stets diejenigen Wasserstoffatome der Säure an der Condensation theilnehmen,

[1]) Vrgl. Ann. 216—115; 227—48 und 225—1.

welche an dem der Carboxylgruppe unmittelbar benachbarten Kohlenstoffatom haften. Wenn aber an dieses Kohlenstoffatom nur ein Wasserstoffatom gebunden ist, so kann allerdings die erste Phase der Reaktion eintreten z. B.



$$C_6H_5.CHO + HC(R)(R)-COONa = C_6H_5.CH(OH)-C(R)(R)-COONa;$$

die Reaktion bleibt aber bei der Bildung des Oxysalzes stehen, da die OH—gruppe desselben bei dem benachbarten Kohlenstoffatom kein H—Atom mehr findet, um als H_2O auszutreten.

Sehr interessant ist die bei den Condensationen von aromatischen Aldehyden beobachtete Erscheinung, dass ein substituierter Aldehyd unter Umständen ein viel beständigeres aldolartiges Produkt, als der nicht substituierte liefert.

Während sich nach Baeyer und Drewsen[1]) (wie schon oben erwähnt) bei der Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton ohne Wasserabspaltung ein aldolartiges Produkt bildet, welches erst bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid Wasser verliert, war es Claisen und Claparède[2]) nicht gelungen, bei den gleichen Bedingungen aus Benzaldehyd und Aceton das aldolartige Produkt zu bekommen, sondern sie erhielten direkt das ungesättigte Benzylidenaceton:

$$C_6H_5.CHO + CH_3-CO-CH_3 = C_6H_5.CH=CH-CO-CH_3 + H_2O.$$

Den Unterschied zwischen dem Verhalten des substituierten und des nicht substituierten Aldehyds bei der Condensation erklärte Baeyer durch die Annahme, dass die im Molecül vorhandene NO_2—gruppe die Beständigkeit des Aldolproduktes begünstigt; daher besitzt nur das Aldolprodukt des nitrierten Aldehyds hinreichende Bestän-

[1]) Ber. XV—2856.
[2]) Ber. XIV—2461.

digkeit, um unter den Versuchsbedingungen existieren zu können, während das des nicht nitrierten sofort durch Wasserabspaltung in die ungesättigte Verbindung übergeht.

Gestützt auf diese Annahme wurden im hiesigen Laboratorium Versuche ausgeführt [1]), das nitrierte Acetophenon mit Zimmtaldehyd bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge zu condensieren. Man erwartete, dass sich dabei ohne Wasserabspaltung ein aldolartiges Produkt bilden würde, dem folgende Formel zukäme:

$$C_6H_5 . CH = CH - CH(OH) - CH_2 - CO - C_6H_4 . NO_2 .$$

Der Versuch hat aber erwiesen, dass in diesem Falle die Condensation bei der Aldolbildung nicht stehen bleibt, sondern unter Wasserabspaltung sich das ungesättigte Keton

$$C_6H_5 . CH = CH - CH = CH - CO - C_6H_4 . NO_2$$

bildet. Die gleichen Resultate lieferten die Versuche über die Condensation von Benzaldehyd mit o-Nitroacetophenon.

Obige, von der Baeyer'schen Annahme abweichende Beobachtungen konnte man in der Weise erklären, dass in diesem Falle nicht der Aldehyd, sondern das Keton substituiert ist.

Es war daher von Interesse festzustellen, wie nun die Condensation verlaufen würde, wenn der Aldehyd eine Nitrogruppe enthält. Zu diesem Zwecke condensierte ich m-Nitrozimmtaldehyd mit Acetophenon unter den Bedingungen, welche von Baeyer angegeben sind. Ich erhielt aber dabei nicht das gewünschte Aldolprodukt, sondern direkt das ungesättigte Keton:

$$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ CH = CH - CH = CH - CO - C_6H_5 \end{cases} + H_2O .$$

Der substituierte Zimmtaldehyd verhält sich in diesem Falle wie der nicht substituierte Benzaldehyd, indem sich bei beiden aldolartige Zwischenprodukte nicht isolieren

[1]) Engler und Goldenberg.

lassen. Bei der Condensation von Benzaldehyd mit Aceton machten aber Claisen und Claparède [1]) die Beobachtung, dass die Condensation in Gegenwart von Salzsäure auch nach der Wasserabspaltung nicht stehen bleibt, sondern das dabei gebildete ungesättigte Keton sich mit einem zweiten Molecül Aldehyd zu einem Dibenzylidenprodukt verbindet:

$$1)\ CO\begin{<}{CH_3}{CH_3}+C_6H_5.CHO=CO\begin{<}{CH=CH-C_6H_5}{CH_3}+H_2O.$$

$$2)\ CO\begin{<}{CH:CH.C_6H_5}{CH_3}+C_6H_5CHO=CO\begin{<}{CH:CH.C_6H_5}{CH:CH.C_6H_5}+H_2O.$$

Die zweite dieser Reaktionen findet so leicht statt, dass die erste garnicht constatiert werden konnte. Erst durch Einwirkenlassen von stark verdünnter Natronlauge auf eine wässrige Benzaldehyd-Aceton-Lösung, gelang es Schmidt [2]) und Claisen [3]), das Monoprodukt zu erhalten. Dies Condensationsverfahren für Aldehyde und Ketone (Einwirkenlassen einer sehr stark verdünnten Natronlauge) wurde von den genannten Chemikern als ausgezeichnetes Mittel zur Darstellung von ungesättigten Ketonen, die sich nach der allgemeinen Gleichung:

$$RCHO + \overset{R}{\overset{|}{CH_2}} - CO - R = RCH:CR - CO - R + H_2O$$

bilden, empfohlen.

Ob nun ein stärkerer Zusatz von Alkali irgend welchen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion ausübt, darüber machen die genannten Forscher keine Angaben.

[1]) Ber. XIV—349.
[2]) Ber. XIV—1463.
[3]) Ber. XIV—2473.

Das Studium der Einwirkung von Aldehyden auf Ketone bei Gegenwart von starker Natronlauge wurde von v. Kostanecki und Cornelson im laufenden Jahre aufgenommen.

Beim Condensieren von Salicylaldehyd mit Acetophenon durch Natronlauge, die bedeutend concentrierter als allgemein üblich war, beobachtete v. Kostanecki neben dem dabei gebildeten 2—Oxybenzalacetophenon das Auftreten eines anderen Körpers, welcher vom letztgenannten völlig verschieden war, und dessen Menge um so grösser wurde, je mehr Alkali er zu der alkoholischen Lösung der beiden Componenten hinzusetzte.[1]) In sehr guter Ausbeute entsteht dieser neue Körper, wenn man 2 Molecüle des Acetophenons auf 1 Molecül Salicylaldehyd bei Gegenwart 40%-iger Natronlauge einwirken lässt. Dass dieser Körper durch Condensation des Salicylaldehyds mit Acetophenon entstanden ist, beweist seine glatte Spaltung beim Kochen mit conc. Natronlauge in die Componenten (Salicylaldehyd und Acetophenon.)

Das Studium der Derivate dieses Körpers stellte fest, dass demselben die Formel $C_{23}H_{20}O_3$ zukommt, und dass er nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CHO \end{cases} + 2\ C_6H_5 - CO - CH_3 =$$

$$= C_6H_4(OH) - CH \begin{cases} CH_2 - CO - C_6H_5 \\ CH_2 - CO - C_6H_5 \end{cases} + H_2O.$$

o-Oxybenzaldiacetophenon.

Nachdem meine Versuche, ein aldolartiges Produkt durch Condensation von m-Nitrozimmtaldehyd mit Acetophenon bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge zu erhalten, erfolglos geblieben waren, habe ich das Verhalten des m-Nitrozimmtaldehyds gegen das o-Nitroacetophenon

[1]) Ber. XXIX—240.

in Gegenwart von conc. Natronlauge einer speziellen Untersuchung unterworfen. — Ich folgte bei dieser Untersuchung ganz genau den Angaben von v. Kostanecki und Cornelson, erhielt aber dabei dasselbe ungesättigte Monoprodukt, welches bei Anwendung von 10%-iger Natronlauge entstand. Ich konnte auch das Auftreten eines anderen Körpers kaum bemerken.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen über das Verhalten des m-Nitrozimmtaldehyds bei den Condensationen mit Acetophenon, Aceton und den drei Nitroacetophenonen werden im folgenden experimentellen Theile dargelegt.

Experimenteller Theil.

Ausgangsmaterial.

Zu meinen Untersuchungen diente als Ausgangsmaterial der m-Nitrozimmtaldehyd.

Die bequemste Methode zur Darstellung dieses Körpers ist die von Kinkelin[1]). — Sie besteht in dem Einwirkenlassen verdünnter Natronlauge auf eine alkoholisch-wässrige Lösung von m-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd. Den Angaben gemäss, habe ich 100 gr. käuflichen Metanitrobenzaldehyd in 2 Liter Alkohol gelöst, die Lösung mit 4 Liter Wasser versetzt, gut abgekühlt und die so entstandene milchige Flüssigkeit sofort mit 35 gr. Acetaldehyd und 70 gr. 10%-iger Natronlauge vermischt. Nach 12-stündigem Stehenlassen wurde die ausgeschiedene flockige Masse abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 40° getrocknet. Um das Condensationsprodukt von den harzigen Beimengungen zu befreien, ist es zweckmässig, es nach dem Trocknen zu zerreiben, mit Aether tüchtig auszuwaschen, die zum Theil gelösten Schmieren abzusaugen und erst dann den Rückstand der Krystallisation aus wässrigem Alkohol zu unterwerfen. Wenn das Reinigen mit Aether nicht sorgfältig genug ausgeführt wurde, so ist mehrmaliges Umkrystallisieren erforderlich, wodurch aber die Ausbeute beträchtlich vermindert wird.

[1]) B. XVIII—484.

Ich will noch bemerken, dass die Harzbildung hauptsächlich von der die Ausführung der Condensation begleitenden Temperaturerhöhung bedingt wird, und dass sie bei entsprechender Kühlung bis zu einem gewissem Grade vermieden werden kann.

Den Angaben nach stellt Metanitrozimmtaldehyd weisse Krystalle in Form dünner Nädelchen dar, die einen Schmelzpunkt von 116° zeigen. — Solche Krystalle erhielt ich aber nicht und war genötigt mit einem Produkte, das bei 112°—114° schmolz, zu arbeiten. Die Ausbeute, in welcher der m-Nitrozimmtaldehyd erhalten wurde, erreichte nie die von Kinkelin angegebene Höhe von 50%, sondern blieb stets sehr erheblich darunter.

Darstellung der drei Nitroacetophenone.

a) Orthoverbindung.

Diese Verbindung wurde nach der Methode von Gevekoht [1]) aus Orthonitrobenzoësäure und Acetessigester dargestellt.

Nachdem man molekulare Menge Orthonitrobenzoësäure durch Phosphorpentachlorid in das entsprechende Chlorid übergeführt, das als Nebenprodukt auftretende Phosphoroxychlorid im Vacuum, unter Anwendung eines Kohlensäurestromes, abdestilliert hat, lässt man das erstere in ätherischer Lösung auf die molekulare Menge Natracetessigester einwirken und verseift den entstehenden, vom Natriumchlorid und Aether befreiten Orthonitrobenzoylessigester mit mässig starker Schwefelsäure.

Hierbei wird dieser Ester in Orthonitroacetophenon und Orthonitrobenzoylaceton und andere weniger wichtige Nebenprodukte gespalten; das entstandene Öl wird in Aether aufgenommen, mit Natronlauge gewaschen, der Aether abdestilliert und das restierende Orthonitroacetophenon im Vacuum destilliert.

[1]) Annalen, 221, 325.

b) Paraverbindung.

Die Darstellung dieses Produktes geschieht auf dieselbe Weise, wie die der oben beschriebenen isomeren Verbindung, nur wird statt der Orthonitrobenzoësäure die para-Säure angewendet.

Paranitroacetophenon ist fest, kann umkrystallisiert werden, braucht deshalb nicht im Vacuum destilliert zu werden.

c) Metaverbindung.[1])

In 300 gr. Salpetersäure von spec. Gew. 1,5, welche in einer Kältemischung auf —10° bis —15° C. abgekühlt sind, werden im Laufe etwa einer Stunde 30 gr. Acetophenon langsam und in kleinen Portionen unter öfterem Umschütteln eingetragen. Alsdann giesst man das Reaktionsprodukt auf Eis oder Schnee, wobei sich das Metanitroacetophenon in Flocken abscheidet, das nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisiert wird. Smp. 80—81° C.

Condensation von m-Nitrozimmtaldehyd mit Acetophenon in alkoholischer Lösung.

8,85 gr. m-Nitrozimmtaldehyd wurden in einem Kölbchen in Alkohol gelöst, mit 6 gr. Acetophenon versetzt und durch Eis abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde darauf unter fortwährendem Umschütteln so lange eine zehnprocentige Natronlauge tropfenweise hinzugefügt, bis die alkalische Reaktion 5 Minuten bestehen blieb. Unmittelbar nach dem Vermischen trübte sich die anfangs klare Lösung und nahm eine dunkle Farbe an. Der Kolben wurde 12 Stunden in Eiswasser stehen gelassen und dann die ausgeschiedene Masse von der Mutterlauge durch Filtrieren getrennt. Der auf dem Filter zurückgebliebene Körper wurde mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen und aus heissem Eisessig umkrystallisiert.

[1]) Engler u. Emmerling, Ber. III—886.

Das auf solche Weise erhaltene Condensationsprodukt bildet gelbliche Nädelchen und besitzt einen Schmelzpunkt von 160° (uncor). In diesem Zustande ist es in Eisessig, Alkohol und Aether in der Hitze sehr leicht löslich, schwerer aber in Benzol und Ligroin; in Wasser — fast garnicht löslich.

Die Analyse desselben ergab nachstehende Resultate: 0,2000 gr. Substanz lieferten 0,5383 gr. CO_2, entsprechend 0,1468 gr. C = 73,4% C,
und 0,0899 gr. H_2O, entsprechend 0,0099 gr. H = 4,95% H.
0,1226 gr. Substanz gaben 5,4 ccm. Stickstoff bei 13° C und 768 mm. Barometerstand, was entspricht 5,25% N.

Berechnet für	Gefunden
$C_{17}H_{13}NO_3$	
C = 73,11%	C = 73,4%
H = 4,65%	H = 4,95%
N = 5,02%	N = 5,25%

Der Darstellungsweise wie auch der Analyse nach kommt dem Körper folgende Formel zu:

$CH = CH-CH = CH-CO-C_6H_5$. —

Condensation von m-Nitrozimmtaldehyd mit Acetophenon in essigsaurer Lösung.

Es wurden zu diesem Zwecke 3,5 gr. m-Nitrozimmtaldehyd in einer genügenden Menge Eisessig gelöst, mit 2,4 gr. Acetophenon versetzt und etwa 20 Tropfen concentrierter Schwefelsäure langsam und vorsichtig zugefügt.

Zuerst nahm die Lösung eine dunkelrothe Farbe an, und nach einiger Zeit begannen gelbe Kryställchen auszufallen. Die Lösung wurde während des Eintragens der Schwefelsäure gut mit Eis gekühlt. Nach Verlauf eines Tages wurde die Lauge von den Krystallen abfiltriert und diese letzteren mit verdünnter Essigsäure und schliesslich mit Wasser ausgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurde ein Körper erhalten, der dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt, wie der mit 10%-iger Natronlauge erhaltene, besass.

Versuche die Aldolcondensation durchzuführen.

Ein im Verhältniss der Moleculargewichte bereitetes Gemisch von m-Nitrozimmtaldehyd und Acetophenon wurde gelinde erwärmt, bis sich der Aldehyd im Acetophenon löste. Nach gutem Abkühlen wurde die Lösung mit der circa 10-fachen Menge wässrigem Alkohol und mit einprocentiger Natronlauge rasch versetzt und tüchtig umgeschüttelt.

Es war zu erwarten, dass unter solchen Bedingungen ein gesättigtes Keton von der Constitutionsformel:

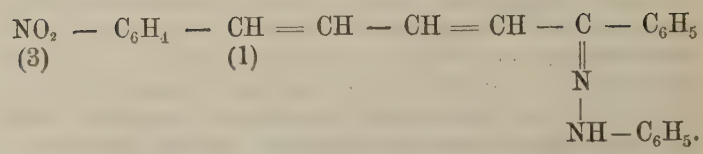
$CH = CH-CH(OH)-CH_2-CO-C_6H_5$

entstehen würde.

Die nähere Untersuchung der erhaltenen Krystalle erwies aber, dass keine Condensation stattgefunden hatte und der angewandte Aldehyd fast ganz unverändert geblieben war.

Geringere Concentration der Lösung, sowie zwei- und dreiprozentige Natronlauge lieferten ebenfalls keine positiven Resultate.

Phenylhydrazinverbindung,



Die Ketone zeichnen sich bekanntlich durch ihre Fähigkeit aus, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt Ketoxime bezw. Hydrazone zu liefern, was ein wichtiger Beweis für das Vorhandensein der Ketoncarbonyl-(—CO—) gruppe ist. Ich stellte daher, um diese im früher dargestellten Körper nachzuweisen, das Hydrazon desselben dar.

4 gr. Keton, in Alkohol gelöst, wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin in einem Kölbchen gemischt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ungefähr 2 Stunden gekocht. Nach obiger Manipulation wurde der grössere Theil des Alkohols abdestilliert und die concentrierte Lösung einige Tage sich selbst überlassen. Die ausgeschiedene, harzige Masse wurde auf dem Filter gesammelt, mit Aether gewaschen, wobei sämmtliche Schmieren in Lösung gingen, und erst dann aus Alkohol umkrystallisiert.

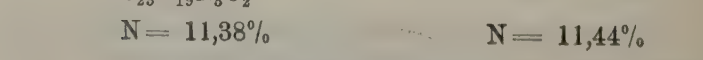
Das auf solche Weise erhaltene Hydrazon stellt prächtige, lange, gold-gelbe Nadeln dar. Schmelzpunkt 144°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab eine für die oben angegebene Formel gut stimmende Zahl.

0,2000 gr. Substanz lieferten bei 21°C und 756 mm. Barometerstand 17,3 ccm. Stickstoff, entsprechend 11,44% N.

Berechnet für	Gefunden
$C_{23}H_{19}N_3O_2$	
N = 11,38%	N = 11,44%

Bromadditionsprodukt,



Man erhält diese Verbindung, indem man das Keton

in der Wärme in Eisessig löst und zu der abgekühlten Lösung die berechnete Menge Brom aus einer Bürette allmählich zugiebt. Am besten verfährt man so, dass man die folgende Portion Brom zutropfen lässt, nachdem die vorhergehende entfärbt ist.

Nach Wasserzusatz scheidet sich das Additionsprodukt in weissen Flocken aus.

Zur Reinigung wird der Körper aus siedendem Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Zuerst fällt er farblos aus, wird aber an der Luft bald gelblich gefärbt.

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 132°. Sie ist ziemlich unbeständig, wird schon von kochendem Wasser angegriffen und ist leicht oxydabel; infolgedessen färbt sie sich an der Luft.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Resultate:

0,2000 gr. Substanz lieferten 0,2474 gr. AgBr, entsprechend 0,1053 gr. Br = 52,6% Br.

Berechnet für	Gefunden
C_{17} Br_4 H_{13} N O_2	
Br = 53,4%	Br = 52,6%

Condensationen von m-Nitrozimmtaldehyd mit Aceton.

I.

9 gr. m-Nitrozimmtaldehyd wurden mit 3 gr. Aceton in verdünntem Alkohol gelöst, die Lösung gut abgekühlt und mit 10%-iger Natronlauge versetzt. Das Gemisch nimmt sofort eine dunkle Farbe an, und nach mehrstündigem Stehen scheidet sich daraus eine gelbe, harzige Krystallmasse ab. Diese wird nun auf einem Filter gesammelt, sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen und endlich umkrystallisiert.

Der Körper ist in allen üblichen Solventien ziemlich leicht löslich. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus

Alkohol erhält man weisse, mikroskopische Krystalle, die zwischen 97° und 100° schmelzen.

Die Elementaranalyse der Verbindung wies auf folgende Formel hin: $C_{12}H_{11}NO_3$.

Der Darstellungsweise nach soll sie das ungesättigte Keton vorstellen:

$CH = CH-CH = CH-CO-CH_3$.

0,2000 gr. Substanz lieferten 0,4590 gr. CO_2, entsprechend 0,1252 gr.C = 62,5% C, und 0,1076 gr. H_2O, entsprechend 0,0119 gr.H = 5,95% H. —
0,2600 gr. Substanz gaben 17,4 ccm. Stickstoff bei 18° C und 756 mm. Barometerstand, entsprechend 7,68% N.

Berechnet für	Gefunden
$C_{12}H_{11}NO_3$	
C = 62,9%	C = 62,5%
H = 5,5%	H = 5,95%
N = 7,1%	N = 7,68%

II.

Die Reaktion zwischen m-Nitrozimmtaldehyd und Aceton verläuft aber in ganz anderer Weise, wenn man auf eine absolut alkoholische Lösung des Aldehyds und Ketons zehnprozentige Natronlauge einwirken lässt.

Bei tüchtigem Umschütteln des Gemisches scheidet sich sofort ein Körper aus, der überhaupt schwer löslich ist. In viel Eisesig, Alkohol und Aceton ist er nur in der Siedhitze löslich; in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform — fast gar nicht.

Aus Aceton umkrystallisiert, stellt er kanariengelbe, feine Nädelchen dar, die bei 196° schmelzen.

In concentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit schöner, carminrother Farbe, die nach Wasserzusatz verschwindet.

Beim Vergleichen der Schmelzpunkte und der Löslichkeitsverhältnisse der beiden Condensationsprodukte, muss man zu der Ueberzeugung kommen, dass es zwei verschiedene Verbindungen sind.

Bekanntlich erstreckt sich die Condensationsfähigkeit des Acetons auf seine beiden Methylgruppen, indem z. B. bei der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln nicht nur zwei, sondern auch drei Molecüle zu einem neuen Molecül sich verbinden können:

$$1)\quad CH_3 - CO - CH_3 + CH_3 - CO - CH_3 =$$

$$= \underset{\text{Mesityloxyd.}}{CH_3 - CO - CH} = C\begin{matrix} CH_3 \\ < \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O.$$

$$2)\quad CH_3 - CO - CH_3 + 2\,CH_3 - CO - CH_3 =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C = \underset{\text{Phoron.}}{CH - CO - CH} = C\begin{matrix} CH_3 \\ < \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Auch beim Condensieren des Acetons mit Aldehyden tritt diese seine Eigenschaft zu Tage. Es entstehen Mono- und Diprodukte:

$$1)\quad CH_3 - CO - CH_3 + RCHO =$$

$$= RCH = CH - CO - CH_3 + H_2O.$$

$$2)\quad CO\begin{matrix} CH_3 \\ < \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,R.CHO =$$

$$= CO\begin{matrix} CH = HCR \\ < \\ CH = HCR \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

So stellten z. B. Claisen und Claparède aus Benzaldehyd und Aceton das Dibenzylidenaceton[1]) dar:

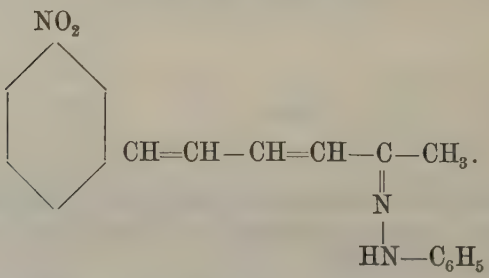
$$2\,C_6H_5\text{-}CHO + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 =$$
$$= C_6H_5\text{-}CH = CH\text{-}CO\text{-}CH = CH\text{-}C_6H_5 + 2\,H_2O.$$

Es ist also möglich, dass bei meiner Condensation die Reaktion auf dieselbe Weise verläuft, und dass dem fraglichen Körper folgende Formel zugeschrieben werden kann:

$$\overset{(3)}{NO_2}\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{(1)}{CH}\text{:}CH\text{-}CH\text{:}CH\text{-}CO\text{-}CH\text{:}CH\text{-}CH\text{:}\overset{(1)}{CH}\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{(3)}{NO_2}.$$

Ich konnte dies aber leider aus Mangel an Substanz nicht durch eine Analyse bestätigen.

Phenylhydrazinverbindung,



Zur Darstellung dieser Verbindung versuchte ich zuerst, die Fischer'sche Methode mit Natriumacetat und salzsaurem Phenylhydrazin zu verwenden. Zu diesem Zwecke löste ich die berechnete Menge frisch dargestelltes salzsaures Phenylhydrazin mit der anderthalbfachen Menge krystallisiertem Natriumacetat in zehn Theilen Wasser

[1]) B. XIV—349.

auf und setzte die berechnete Menge des Kondensationsproduktes:

$$C_6H_4 \begin{matrix} NO_2 \\ < \\ CH=CH-CH=CH-CO-CH_3, \end{matrix}$$

in Eisessig gelöst, hinzu.

Nach einiger Zeit schieden sich schmutzig-weisse Kryställchen aus, welche sich jedoch nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol als das Ausgangsmaterial erwiesen. Ein Versuch, aus der Mutterlauge durch Ausfällen mit Wasser das eventuell gebildete Hydrazon zu erhalten, führte ebenfalls zu einem negativen Resultate, indem nach dem Ausziehen der gefällten Lauge mit Aether und Verdunsten desselben eine mit Krystallen durchsetzte, harzige, roth-braune Schmiere zurückblieb, welche nach und nach vollständig verharzte.

Bessere Resultate erhielt ich auf folgende Weise:

Das Condensationsprodukt wurde in Alkohol gelöst, mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt und die klare Lösung etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt.

Nach Wasserzusatz schied sich daraus eine braune Masse aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, prächtige Prismen von dunkel-gelber Farbe lieferte.

Schmelzpunkt 174°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende, mit der oben angegebenen Formel gut übereinstimmende Resultate:

0,1070 gr. Substanz lieferten 14,1 ccm. Stickstoff bei 20° C. und 756 mm. Barometerstand, entsprechend 14,9% N.

Berechnet	Gefunden
N = 14,6%	N = 14,9%

Diese Phenylhydrazinverbindung ist in Eisessig, Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich.

Condensation von m-Nitrozimmtaldehyd mit o-Nitroacetophenon.

Zur Ausführung dieser Condensation wurden 8,8 gr. m-Nitrozimmtaldehyd mit 8,2 gr. o-Nitroacetophenon in ca.

70 ccm. Alkohol gelöst und die Lösung mit 10%-iger Natronlauge versetzt. Nach dem Umschütteln des Gemisches trübte sich die Flüssigkeit unter Abscheidung einer flockigen Masse. Diese wurde nun von der Lauge getrennt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und schliesslich umkrystallisiert. Der Körper ist in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich, dagegen in Benzol, Ligroin und Chloroform schwer, oder gar nicht löslich. Aus ligroinhaltigem Alkohol schiessen lange, hellgelbe Prismen an, die bei 145° schmelzen. Krystallisation aus Eisessig liefert feine stroh-gelbe Nadeln von demselben Schmelzpunkte. Ausbeute — sehr gut.

Es ist von grosser Wichtigkeit, mit reinem (destilliertem) o-Nitroacetophenon zu arbeiten, anderenfalls bei Ausführung der Condensation harzige Nebenprodukte gebildet werden, die sehr schwer zu beseitigen sind.

Eine Analyse ergab folgende, mit der Formel $C_{17}H_{12}N_2O_5$ gut übereinstimmende Resultate:

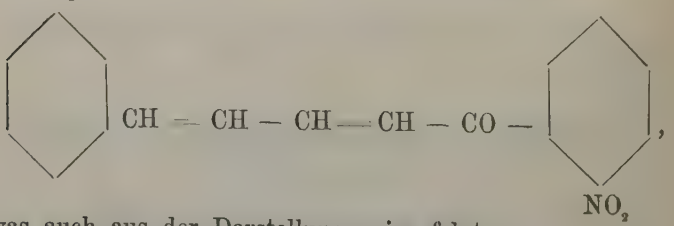
0,2500 gr. Substanz lieferten 0,5730 CO_2 = 0,15627 C, entsprechend 62,51% C,

und 0,09675 H_2O = 0,01075 H, entsprechend 4,3% H.

0,2000 Substanz lieferten 15,1 ccm. Stickstoff bei 21° C und 749 mm. Barometerstand, entsprechend 8,04% N.

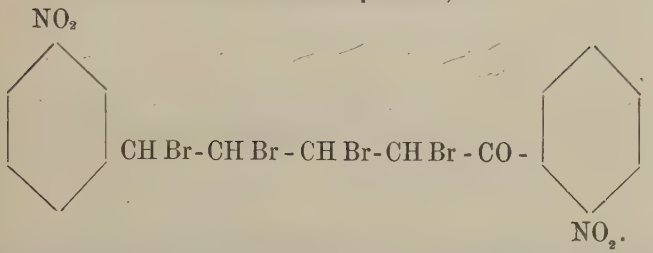
Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2O_5$	Gefunden
C = 62,9%	C = 62,51%
H = 3,7%	H = 4,3%
N = 8,6%	N = 8,04%

Dem Körper kommt folgende Formel zu:



was auch aus der Darstellungsweise folgt.

Bromadditionsprodukt,



Um experimentell die doppelten Bindungen des Condensationsproduktes nachzuweisen, versuchte ich dasselbe zu bromieren.

Es wurden zu diesem Zwecke 2 gr. Keton in Eisessig gelöst und mit der entsprechenden Menge Brom versetzt.

Am folgenden Tage schied sich aus der Lösung nach Wasserzusatz ein flockiges Produkt aus, das aus Essigsäure umkrystallisiert wurde.

Der Körper stellt kleine, weisse, würfelähnliche Kryställchen dar und schmilzt unter Zersetzung bei 219°.

Brombestimmung.

0,2130 gr. Substanz lieferten
0,246 gr. AgBr = 0,1052 gr. Br = 49,39% Br.

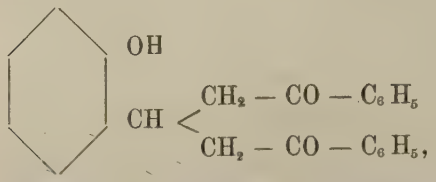
Berechnet	Gefunden
Br = 49,7%	Br = 49,39%

Versuch der Condensation von m-Nitrozimmtaldehyd mit o-Nitroacetophenon mittelst 50%-iger Natronlauge.

Gestützt auf die Untersuchungen von v. Kostanecki und A. Cornelson [1]) über die Condensation von Salicylal-

[1]) B. XXIX—240

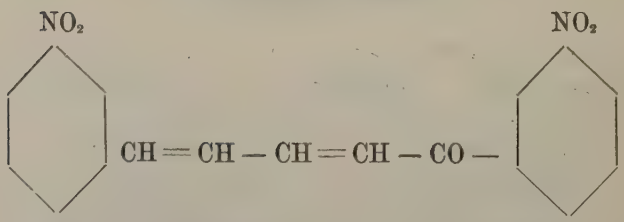
dehyd mit Acetophenon, bei der sie zu folgendem Körper gelangten:



versuchte ich, aus m-Nitrozimmtaldehyd und o-Nitroacetophenon durch Condensation mit 50%-iger Natronlauge ein analoges Dikondensationsprodukt darzustellen.

Ich verfuhr dabei ganz genau nach den Angaben v. Kostaneckis, erhielt aber neben Schmieren das Monokondensationsprodukt von denselben Eigenschaften und demselben Schmelzpunkte, wie sie der mit zehnprozentiger Natronlauge dargestellte Körper besitzt.

Condensation von m-Nitrozimmtaldehyd mit m-Nitroacetophenon.



7,1 gr. Aldehyd und 6,6 gr. Keton wurden in Alkohol gelöst und die Lösung mit 10%-iger Natronlauge versetzt. Die Reaktion geht hier eben so glatt vor sich, wie bei der Condensation mit o-Nitroacetophenon. Nach Absaugen des ausgeschiedenen Condensationsproduktes und Umkrystallisieren desselben aus Eisessig erhält man feine Nädelchen von gelb-grüner Farbe und vom Smp. 235°. Der Körper löst sich schwer in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform, leichter in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig.

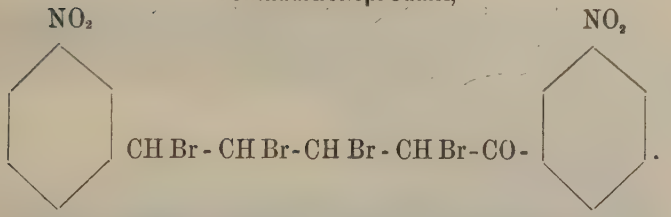
Die Analyse ergab gut stimmende Zahlen.

0,2478 gr. Substanz lieferten 0,5698 gr. CO_2 = = 0,1554 gr. C = 63,07% C und 0,0925 gr. H_2O = = 0,01027 gr. H = 4,1% H.

0,2000 gr. Substanz lieferten 15,7 ccm. Stickstoff bei 23°C und 752 mm. Barometerstand, entsprechend 8,75% N.

Berechnet für	Gefunden
C_{17} H_{12} N_2 O_5	
C = 62,9%	C = 63,07%
H = 3,7%	H = 4,1%
N = 8,64%	N = 8,75%

Bromadditionsprodukt,



2 gr. m-Nitroacetophenoncondensationsprodukt wurden in Eisessig gelöst und mit so viel Brom versetzt, bis dasselbe nicht mehr verschwand, wozu 2,5 gr. Brom (2 Mol.) nöthig waren, also die für ein Tetrabromid theoretisch nöthige Menge. Nach mehrstündigem Stehen schied sich allmählich aus der durch überschüssiges Brom dunkel gefärbten Lösung ein weisser, kompakter Körper aus, der auf dem Filter mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen wurde.

Aus Eisessig umkrystallisiert, liefert er ein weisses, fein krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 175°.

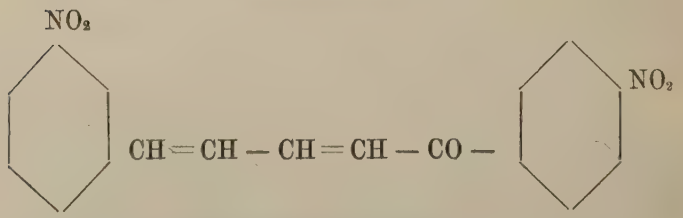
Brombestimmung.

Angewendet 0,2110 gr. Substanz; erhalten 0,2450 gr. AgBr = 0,1049 gr. Br., entsprechend 49,71% Br.

Berechnet	Gefunden
49,7% Br.	49,71%

Das Additionsprodukt ist in Eisessig, Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich.

Condensation von m-Nitrozimmtaldehyd mit p-Nitroacetophenon.



8 Gewichtstheile m-Nitrozimmtaldehyd wurden mit 6,5 Gewichtstheilen p-Nitroacetophenon in Alkohol gelöst, die Lösung mit Eiswasser abgekühlt und mit 10%-iger Natronlauge versetzt.

Es schied sich dabei sofort ein gelber, voluminöser Niederschlag aus, welcher in der üblichen Weise behandelt und aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Dieses Condensationsprodukt gehört zu den sehr schwer löslichen Verbindungen. Es besitzt chrom-gelbe Farbe und schmilzt bei 232°—235°.

Analyse.

Angewendet 0,3000 gr. Substanz. Erhalten 0,6998 gr. CO_2 und 0,1098 gr. H_2O, entsprechend 0,1908 gr. C und 0,0122 gr. H.

0,2300 gr. Substanz lieferten 18,3 ccm. Stickstoff bei 22° C und 756 mm. Barometerstand, entsprechend 8,95% Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden
C_{17} H_{12} N_2 O_5	
C = 62,9%	C = 63,6%
H = 3,7%	H = 4,1%
N = 8,64%	N = 8,95%

Bromadditionsprodukt.

Wegen der geringen Löslichkeit des p-Nitroacetophenoncondensationsproduktes war ich gezwungen, das Brom auf den in Eisessig suspendirten Körper einwirken zu lassen. Zu 2 gr. Keton, welches mit der 20-fachen Menge Eisessig gemischt wurde, wurden 2,1 gr. Brom zugesetzt und die Emulsion mehrere Tage stehen gelassen. Nach einiger Zeit verschwand die rothe Färbung des Broms allmählich, wobei der suspendierte Körper in Lösung ging. Das Additionsprodukt wurde dann mit Wasser gefüllt und aus Eisessig umkrystallisiert. Es ist ein weisses Pulver und schmilzt bei 165°.

Fassen wir nun die Ergebnisse obiger Untersuchungen zusammen, so sind folgende hervorzuheben:

1) Metanitrozimmtaldehyd condensiert sich mit Acetophenon in alkoholischer Lösung mittelst 10%-iger Natronlauge ebenso gut wie in essigsaurer Lösung mittelst conc. Schwefelsäure zu dem ungesättigten Ketone:

$$C_6H_4 \begin{matrix} NO_2 \\ < \\ CH = CH - CH = CH - CO - C_6H_5 \end{matrix}.$$

2) Dieselben Componenten liefern durch 1%—2%-iges Alkali kein aldolartiges Condensationsprodukt, was wahrscheinlich durch die Entfernung der Aldehyd-(CHO-)gruppe von dem Benzolringe bedingt wird.

3) Aceton tritt mit dem m-Nitrozimmtaldehyd zu zweierlei Condensationsprodukten zusammen, je nach der Concentration der Lösung.

4) Bei den Condensationen von m-Nitrozimmtaldehyd mit Ketonen mittelst 10%-iger Natronlauge (in neutraler Lösung) entstehen die ungesättigten Monocondensationsprodukte von der allgemeinen Formel:

$$NO_2 . C_6 H_5 - CH = CH - CH = CH - CO - R.$$

5) Stark concentriertes Alkali verhält sich bei der Condensation von Aldehyden mit Ketonen, in denen die NO_2-gruppe vorhanden ist, ebenso wie 10%iges.

Verfasser obiger Dissertation ist am 9. Februar 1867 zu Posen geboren, von wo er im Jahre 1870 mit seinen Eltern nach Russisch-Polen übersiedelte.

Vom Jahre 1876 bis 1885 besuchte er das klassische Gymnasium der Gouvernementstadt Kalisch und widmete sich nachher der technischen Praxis in Łódź.

An der Universität Zürich begann er im Jahre 1891 seine philosophischen Studien, die 2 Semester in Anspruch nahmen.

Im Wintersemester 1892 begab er sich nach Karlsruhe, wo er an der Grosshrzgl. Technischen Hochschule während 8 Semestern Chemie studierte und die vorliegende Dissertation anfertigte. Im März 1897 bestand er die mündliche Prüfung zur Erlangung der Doctorwürde an der Universität Freiburg in der Schweiz.